

# 点缺陷对硼掺杂直拉硅单晶 $p/p^+$ 外延片中铜沉淀的影响\*

吉川<sup>1)</sup> 徐进<sup>1)2)†</sup>

1) (厦门大学材料学院, 厦门 361005)

2) (福建省防火阻燃材料重点实验室, 厦门 361005)

(2012 年 4 月 26 日收到; 2012 年 6 月 25 日收到修改稿)

系统研究了点缺陷对晶体硅中氧沉淀生成的影响, 及点缺陷和氧沉淀对重掺硼直拉硅单晶  $p/p^+$  外延片中铜沉淀的影响. 样品先在不同的气氛下进行  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ s}$  快速热处理, 随后在  $750\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h} + 1050\text{ }^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$  常规热处理过程中引入铜沾污. 通过腐蚀结合光学显微镜研究发现, 以  $\text{O}_2$  作为保护气氛时,  $p^+$  衬底中的沉淀密度较小, 以  $\text{Ar}$  和  $\text{N}_2$  作为保护气氛时, 重掺硼  $p^+$  衬底中生成了高密度的沉淀, 且在上述所有样品的外延层中均无缺陷生成. 研究认为, 以  $\text{O}_2$  作为保护气时引入的自间隙硅原子 ( $\text{Si}_i$ ) 可以抑制沉淀的形成, 而以  $\text{Ar}$  和  $\text{N}_2$  作为保护气氛时引入的空位则会促进沉淀的生成, 这是导致此差异的主要原因. 另外, 研究还发现,  $p/p^+$  外延结构能很好地吸除硅片中的铜杂质, 从而保持了外延层的洁净.

**关键词:** 点缺陷, 重掺硼, 外延片, 铜沉淀

**PACS:** 61.72.Yx, 61.72.Bb, 61.72.J-, 61.72.uf

## 1 引言

随着科技的进步和发展, 微电子工业早已成为支撑国民经济发展的依托, 在经济、国防和科技等方面起着至关重要的作用. 据报道<sup>[1]</sup>, 重掺硼硅单晶生长时, 硼的掺杂浓度可达  $2.8 \times 10^{20}\text{ atoms/cm}^3$ , 硼杂质的大量掺杂会导致硅晶体能带发生变化. 氧是直拉硅单晶中最重要的杂质, 它是在单晶拉制过程中熔融硅与石英坩埚相互作用而引入的. 一般认为, 氧原子在硅中主要以间隙态存在, 间隙氧原子会在随后的热处理过程中形成氧沉淀<sup>[2]</sup>, 或者与其他原子结合形成复合物<sup>[3,4]</sup>. 重掺硼硅单晶中的氧比普通硅单晶中的氧的浓度要高 20% 左右, 且重掺硼硅单晶中的硼氧化合物可以作为氧沉淀的异质形核中心, 明显促进氧沉淀生成<sup>[5]</sup>. 因此, 重掺杂硅单晶表现出与其他类

型单晶硅不同的特点. 研究发现<sup>[3]</sup>, 重掺硼硅片很难获得洁净区 (DZ), 而采用  $p/p^+$  外延结构则可以很好地解决这一问题. 这种以重掺杂硅片为衬底的外延结构是解决集成电路中的门锁效应和  $\alpha$  粒子引起的软失效的有效途径.

快速热处理 (RTP) 是一种常用的热处理手段, 以不同气氛作为保护气体可以引入不同类型的点缺陷. 因此, 可以利用 RTP 来研究点缺陷对氧沉淀及铜沉淀的影响. 铜 (Cu) 是晶体生长或器件制备过程中主要的金属沾污, 各种形式的铜, 尤其是铜沉淀对器件的性能及可靠性存在很大危害<sup>[6,7]</sup>. 近年来, 随着半导体铜导线制作技术的广泛应用, 更增加了铜对硅片沾污的危险性, 然而目前国际上关于点缺陷对于  $p/p^+$  外延片中过渡族金属杂质吸杂能力的报道较少. 因此, 研究铜在重掺硼单晶硅  $p/p^+$  外延片中的沉淀行为不论在理论上还是工业应用上都具有重要的意义. 本文通过对比试验, 利用光

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50902116) 和福建省重大平台建设基金 (批准号: 2009J1009) 资助的课题.

† E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn

学显微镜结合腐蚀研究了在不同气氛 ( $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) 条件下, RTP 处理引入的点缺陷对微缺陷生成的影响, 分析并讨论了点缺陷对  $\text{p}^+$  衬底中铜沉淀的影响以及  $\text{p/p}^+$  结构保持外延层洁净的机理.

## 2 实验

实验选取重掺硼作为衬底的  $\text{p/p}^+$  外延硅片作为样品, 电阻率约为  $0.01 \Omega\text{cm}$ . 将硅片解离成  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , 然后依次在丙酮和乙醇中超声清洗约 5 min, 最后用去离子水将每个硅片冲洗干净. 根据是否进行 RTP 以及 RTP 保护气氛的不同将样品分为 A, B, C, D 四组. 在随后的  $750^\circ\text{C}/8 \text{ h} + 1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$  常规热处理过程中, 按照不同的铜沾污温度, 将样品浸入到  $\text{CuCl}_2$  溶液中进行铜沾污,  $\text{CuCl}_2$  溶液的浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$ , 远大于  $1050^\circ\text{C}$  时铜在硅中的饱和浓度<sup>[8]</sup>. 每一步样品热处理完成后, 使样品在空气中冷却, 冷却速率大约为  $30 \text{ K/s}$ . 将热处理后的样品解离并在  $\text{sirtl}$  液中腐蚀 4 min, 通过光学显微镜观察其截面的缺陷分布. 具体的铜沾污引入温度及热处理步骤见表 1.

## 3 结果与讨论

### 3.1 点缺陷对氧沉淀的影响

图 1 为热处理后样品中氧沉淀的分布图, 显然, 样品 A1(a) 中的氧沉淀密度要低于 B1(b) 和 C1(c) 中氧沉淀的密度. 一般认为, 氧沉淀成核机理为氧直接聚集, 或与空位结合成 O-V 复合体并聚集成

团, 间隙氧再扩散至团聚处并逐渐长大成为沉淀, 氧沉淀的主要成分为  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ). 氧沉淀成核、长大的方程如下所示:

$$(1+y)\text{Si} + 2\text{O}_i + x\text{V} = \text{SiO}_x + y\text{Si}_i + \delta, \quad (1)$$

其中, V 为消耗的空位,  $\text{Si}_i$  为发射的自间隙硅原子,  $\delta$  为产生的应力. 由 (1) 式可以知道, 氧沉淀在生长过程中产生的应力可以通过吸收空位或者发射间隙硅原子来释放, 因此点缺陷可以在很大程度上影响氧沉淀的形核及生长. 如图 1(a) 所示, 以  $\text{O}_2$  作为保护气氛时,  $\text{p}^+$  衬底生成的氧沉淀密度最低.  $\text{O}_2$  气氛中 RTP 会导致硅片表面热氧化而产生大量的自间隙硅原子, 这些自间隙硅原子将注入到硅片体内. 由 (1) 式可知, 由于自间隙硅原子不利于氧沉淀的生成, 样品 A1 中的氧沉淀形成过程受到抑制, 因而导致了其氧沉淀的密度较低. 如图 1(b) 所示, 在样品 B1 的  $\text{p}^+$  衬底中有高密度氧沉淀生成, 这是由于  $\text{N}_2$  保护下进行 RTP 会使得硅片表面氮化, 从而注入大量空位<sup>[9]</sup>. 从 (1) 式可以看出, 空位有利于释放氧沉淀生长过程中产生的应力  $\delta$ , 因此促进了氧沉淀的生成<sup>[10,11]</sup>. 在图 1(c) 中可以看出,  $\text{Ar}$  作为保护气氛时,  $\text{p}^+$  衬底中也生成了较高密度的氧沉淀. 这是由于在硅片快速升至  $1250^\circ\text{C}$  的过程中, 高浓度的空位和间隙硅原子同时产生, 在 60 s 保温过程中, 它们分别达到了在此温度下的平衡浓度, 但是由于自间隙硅原子的扩散系数大于空位的扩散系数, 造成了硅片体内空位的平衡浓度较高, 使得  $\text{p}^+$  衬底中产生了大量空位, 促进了氧沉淀的形核与长大. 将未经 RTP 处理的样品 D1 与样品 A1, C1 比较可以看出, 样品 D1 中的氧沉淀密度远大于

表 1 样品铜沾污引入温度与热处理步骤

| 样品 | 步骤 1   | 步骤 2                            | 步骤 3                              | 步骤 4                              |
|----|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| A1 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{O}_2)$ | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |                                   |
| A2 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{O}_2)$ | Cu 沾污                           | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$   | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |
| A3 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{O}_2)$ | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | Cu 沾污                             | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |
| B1 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{N}_2)$ | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |                                   |
| B2 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{N}_2)$ | Cu 沾污                           | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$   | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |
| B3 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{N}_2)$ | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | Cu 沾污                             | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |
| C1 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{Ar})$  | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |                                   |
| C2 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{Ar})$  | Cu 沾污                           | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$   | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |
| C3 | $1250^\circ\text{C}/60 \text{ s} (\text{Ar})$  | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | Cu 沾污                             | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |
| D1 |  | $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ | $1050^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ |                                   |

A1 中沉淀密度, 但是略小于样品 C1 中氧沉淀的密度, 如图 1(a), (c), (d) 所示. 因此可以得出, 空位会在一定程度上促进氧沉淀, 但是影响并不显著, 而自间隙硅原子的注入会明显地抑制氧沉淀的形成, 在很大程度上降低了氧沉淀的密度.

由此可见, 点缺陷在一定程度上影响了  $p^+$  衬底中氧沉淀的密度: 空位可以促进氧沉淀的形成, 使衬底中氧沉淀的密度较高; 而自间隙硅原子则会阻碍氧沉淀形核长大, 使得衬底中的氧沉淀密度较低, 在这两种点缺陷控制机理中, 自间隙硅原子对氧沉淀的抑制作用占主导.

#### 4 点缺陷及氧沉淀对铜沉淀的影响

图 2(a), (b), (c) 分别为样品 A2, B2 和 C2 在热处理完成后, 光学显微镜下观察到的硅片解离面上铜沉淀密度的分布情况. 从实验中得知, 在  $1050^\circ\text{C}$  热处理前引入铜沾污的样品 A3, B3 和 C3 的铜沉淀分布情况与图 2 类似. 从图 2 中可以看出, 样品 B2 和 C2 中铜沉淀的密度要大于样品 A2 中铜沉淀的密度, 同时, 所有样品中的铜沉淀均分布在  $p^+$  衬底, 而在外延层中无缺陷产生. 这表明, 点缺陷对铜沉淀的密度及分布有一定的影响.

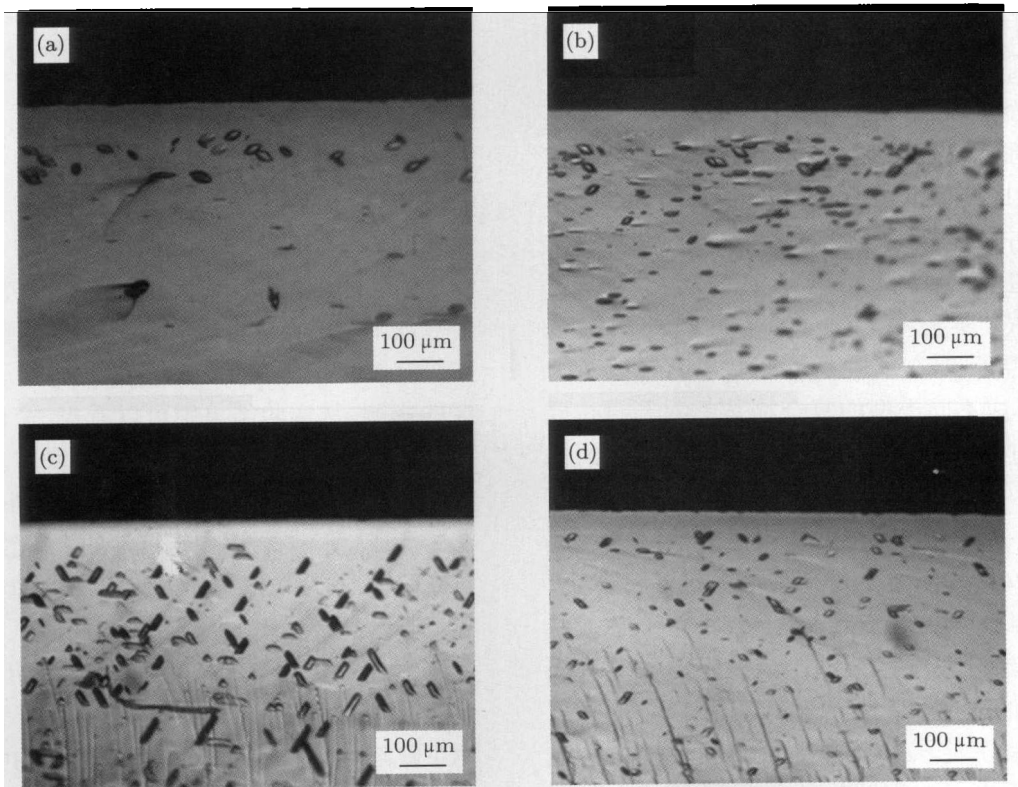


图 1 氧沉淀分布图 (a) A1; (b) B1; (c) C1; (d) D1

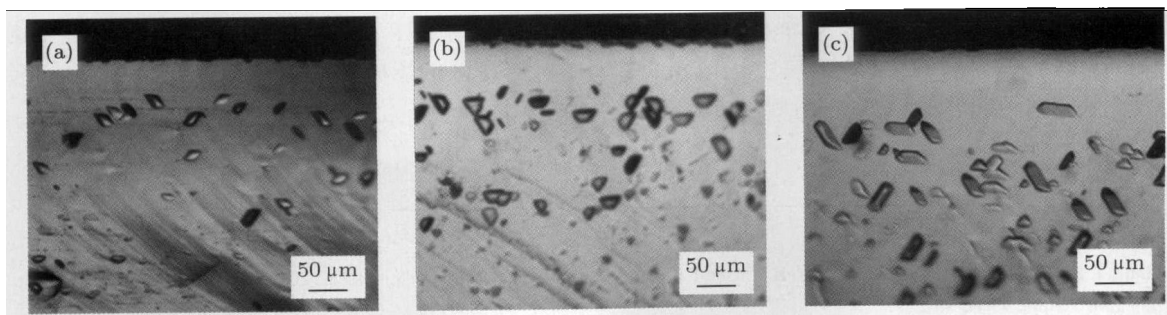
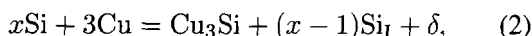


图 2 铜沉淀分布图 (a) A2; (b) B2; (c) C2

铜沉淀的生成过程可以用 (2) 式表示<sup>[6,12]</sup>



其中,  $\text{Si}_\text{I}$  和  $\delta$  分别代表自间隙硅原子和应力, 一般认为, 铜沉淀过程中生成的铜沉淀为  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  相. 相对于基体硅的摩尔体积 ( $20 \text{ \AA}^3$ )<sup>[7]</sup>,  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  的摩尔体积较大, 约为  $46 \text{ \AA}^3$ <sup>[4]</sup>, 这就意味着每生成一个铜沉淀, 就会有 1.3 个自间隙硅原子产生, 同时对硅基体产生很大的压应力<sup>[13]</sup>.

以  $\text{O}_2$  作为保护气氛时, 由于硅片表面氧化而引入的自间隙硅原子不利于铜沉淀的形成, 因而降低了样品 A2 衬底中铜沉淀的密度. 而以  $\text{N}_2$  作为保护气氛可以将大量空位引入到样品体内, 由 (2) 式可以看出, 空位使铜沉淀与硅基体之间的压力得到释放, 因而样品 B2 得到了密度较高的铜沉淀, 如图 2(b). 同理, 以 Ar 作为保护气氛时, RTP 处理后硅片体内生成的大量空位有利于铜沉淀的形成, 因此样品 C3 中的铜沉淀密度较大.

据报道<sup>[14]</sup>, 直拉硅单晶中铜沉淀的温度约为  $800^\circ\text{C}$ . 实验中, 第一步常规热处理温度为  $750^\circ\text{C}$ , 因此铜在硅中是以间隙态存在或是与其他原子形成不同类型的复合物<sup>[15]</sup>. 对于直拉硅单晶中的间隙氧原子,  $750^\circ\text{C}$  是氧沉淀形核的最佳温度<sup>[16,17]</sup>, 这就意味着大量生成的氧沉淀核心可以作为吸杂点有效吸除间隙铜原子<sup>[18,19,20]</sup>. 因此, 在  $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$  低温热处理前引入铜沾污时, 大部分间隙铜原子被氧沉淀核心吸除<sup>[21]</sup>. 必须指出,  $\text{p/p}^+$  外延衬底中掺杂的高浓度硼原子对氧沉淀有着很大的促进作用<sup>[2,3]</sup>, 降低了氧沉淀的形核势垒, 因此氧沉淀核心只会在  $\text{p}^+$  衬底中生成. 研究表明, 由于铜沉淀溶解的复杂性, 它很难在随后的热处理过程中被消除<sup>[8]</sup>. 因此, 综合考虑到沉淀温度和上面提到的氧沉淀核心生成特性, 我们可以提出一个合理的推论: 在  $750^\circ\text{C}$  热处理前铜沾污, 引入的间隙铜原子不会在外延层中形成沉淀, 而是会扩散回到样品表面或者被  $\text{p/p}^+$  外延衬底中

生成的高密度氧沉淀核心俘获, 从而生成铜沉淀, 如图 2 所示.

样品 A3, B3 和 C3 是在  $1050^\circ\text{C}$  热处理前进行铜沾污. 考虑到  $750^\circ\text{C}/8 \text{ h}$  低温热处理后在  $\text{p}^+$  衬底产生的大量氧沉淀形核中心, 在  $1050^\circ\text{C}$  保温  $16 \text{ h}$  热处理过程中,  $\text{p}^+$  衬底会产生大量氧沉淀及其诱导产生的扩展缺陷, 由于铜杂质有足够长的时间扩散到这些缺陷并被俘获, 因此, 大部分铜杂质会被有效地吸除<sup>[22]</sup>. 考虑到内吸杂过程也就是外扩散到表面和被氧沉淀及其诱生缺陷捕获的过程, 所以可以得出结论: 虽然最后的热处理温度 ( $1050^\circ\text{C}$ ) 远高于铜沉淀开始形成的温度 ( $800^\circ\text{C}$ ), 但是扩散到外延层的铜杂质不能形核长大, 因而外延层中没有铜沉淀产生.

## 5 结论

本文通过腐蚀结合光学显微镜观察, 系统研究了点缺陷对晶体硅中氧沉淀生成的影响, 及点缺陷和氧沉淀对重掺硼直拉硅单晶  $\text{p/p}^+$  外延片中铜沉淀的影响. 从实验结果中可以看出, 空位对铜沉淀的生成具有促进作用, 使得  $\text{p}^+$  衬底中生成了相对较高密度的铜沉淀; 而自间隙硅原子则会抑制铜沉淀的形成, 使  $\text{p}^+$  衬底中铜沉淀的密度较低, 在两种点缺陷中, 自间隙硅原子对氧沉淀的抑制作用占主导. 研究发现, 由于  $\text{p}^+$  衬底中点缺陷以及掺杂的大量硼原子对氧沉淀有着很好的促进作用, 在后续常规热处理过程中,  $\text{p}^+$  衬底产生了大量氧沉淀及其诱生缺陷, 这些缺陷可以作为铜原子的吸杂中心吸除硅片中的铜杂质. 所以在常规热处理过程中, 无论是在低温或是高温热处理前引入铜沾污都不会在外延层中生成铜沉淀. 因此可以得知, 相比于普通重掺硼硅片,  $\text{p/p}^+$  外延片可以很好地避免铜沾污对洁净区的影响, 是一种良好的获得无缺陷区域的结构.

[1] Toshinori T, Huang X M, Masayoshi K, Tomio K, Tatsuo F, Keigo H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 223

[2] Shimura F, Willardson R K, Beer A C, Weber E R 1994 *Oxygen in Silicon, Series: Semiconductors and Semimetals* (Vol. 42) (Boston, MA: Academic Press) p 41

[3] Xu J, Li F L, Yang D R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4113 (in Chinese)

[徐进, 李福龙, 杨德仁 2007 物理学报 **56** 4113]

[4] Cui C, Ma X Y, Yang D R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1037 (in Chinese) [崔灿, 马向阳, 杨德仁 2008 物理学报 **57** 1037]

[5] Li C L, Ma X Y, Xu J, Yu X G, Yang D R, Que D L 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7290

[6] Xi Z Q, Yang D R, Xu J, Ji Y J, Que D L, Moeller H J 2003 *Appl.*

- Phys. Lett.* **83** 3048
- [7] Istratov A A, Weber E R 1998 *Appl Phys. A* **66** 123
- [8] Xu J, Yang D R, Moeller H J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 114506
- [9] Pagani M, Falster R J, Fisher G R, Ferrero G C, Olmo M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1572
- [10] Vorokov V V, Falster R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** 167
- [11] Xu J, Wang W Q, Yang D R, Moeller H J 2008 *J. Alloys Compd.* **478** 758
- [12] Andrei A, Istratov A A, Weber E R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** 21
- [13] McHugo S A, Mohammed A, Thompson A C, Lai B, Cai Z 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6396
- [14] Xu J, Wang Y Z, Yang D R, Moeller H J 2010 *J. Alloys Compd.* **502** 351
- [15] Xi Z Q, Yang D R, Chen J, Xu J, Ji Y J, Que D L, Moeller H J 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** 299
- [16] Shen B, Jablonski J, Sekeguchi T, Sumino K 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 4187
- [17] Borghesi A, Pivac B, Sassella A, Stella A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4169
- [18] Akhmetov V, Kissinger G, von Ammon W 2009 *Physica B* **404** 4572
- [19] Xu J, Yang D R, Chu J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 550 (in Chinese) [徐进, 杨德仁, 储佳 2004 物理学报 **53** 550]
- [20] McHugo S A, Flink C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3598
- [21] Kola R R, Rozgonyi G A, Li J, Rogers W B, Tan T Y, Bean K E, Lindberg K 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2108
- [22] Wang Y Z, Xu J, Wang N T, Ji C, Zhang G C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 016105 (in Chinese) [王永志, 徐进, 王娜婷, 吉川, 张光超 2012 物理学报 **61** 016105]

# Effect of point defects on copper precipitation in heavily boron-doped Czochralski silicon p/p<sup>+</sup> epitaxial wafer\*

Ji Chuan<sup>1)</sup> Xu Jin<sup>1)2)†</sup>

<sup>1)</sup> ( College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China )

<sup>2)</sup> ( Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, Xiamen 361005, China )

( Received 26 April 2012; revised manuscript received 25 June 2012 )

## Abstract

The effect of point defects on copper precipitation in heavily boron-doped Czochralski silicon epitaxial wafer is systematically investigated by optical microscopy. The samples first experience the rapid thermal processing (RTP) in different atmospheres, and then are Cu-contaminated at different temperatures. It is found that RTP in O<sub>2</sub> ambient leads to a low density of copper precipitation in the p<sup>+</sup> substrate, however, high density of copper precipitation is observed in the sample subjected to RTP in Ar or N<sub>2</sub> ambient. Additionally, in all of the samples, no defects are found in the epitaxial layer. On the basis of the experiments, it can be concluded that interstitial silicon will prevent the process of copper precipitation while vacancy has an opposite effect. Furthermore, p/p<sup>+</sup> epitaxial structure could absorb copper impurities, thereby keeping the epitaxial layer free of defect.

**Keywords:** point defects, heavily boron-doped, silicon epitaxial wafer, copper precipitation

**PACS:** 61.72.Yx, 61.72.Bb, 61.72.J<sup>-</sup>, 61.72.uf

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902116) and the Scientific and Technological Innovation Platform of Fujian Province, China (Grant No. 2009J1009).

† E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn